

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 5 - 9 4 0 1 4

(43) 【公開日】 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 4 月 1 6 日

(54) 【発明の名称】 ホログラム用感光性樹脂組成物

(51) 【国際特許分類第 5 版】

G03F 7/027 502 9019-2H

C08L 23/00 7107-4J

G03F 7/004 511 7124-2H

521 7124-2H

7/028 9019-2H

7/038 503 7124-2H

G03H 1/02 8106-2K

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 1

【全頁数】 5

(21) 【出願番号】 特願平 3 - 2 5 5 2 3 4

(22) 【出願日】 平成 3 年 ( 1 9 9 1 ) 1 0 月 2 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 0 0 3 9 9 7

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地

(72) 【発明者】

【氏名】 菅原 聡子

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 西出 利一

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP) □ □

(12) [Kind of Document] Published Unexamined Patent Application (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Laid-Open Patent HEI{SEI} 5 - 94014

(43) [Publication Date of Unexamined Application] Heisei 5 year (1993) April 16 day

(54) [Title of Invention] PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR HOLOGRAM

(51) [International Patent Classification 5th Edition]

98 SEP 17 AM 9:38  
RECEIVED  
GROUP 1300

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 1

[Number of Pages in Document] 5

(21) [Application Number] Patent application Hei 3 - 255234

(22) [Application Date] Heisei 3 year (1991) October 2 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000003997

[Name] NISSAN MOTOR CO., LTD.

[Address] Kanagawa Prefecture Yokohama City Kanagawa-ku Takara-cho 2

(72) [Inventor]

[Name] Sugawara Satoko

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Kanagawa-ku Takara-cho 2 Nissan Motor Co., Ltd.

(72) [Inventor]

[Name] Nishide Toshikazu

【住所又は居所】神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(74) 【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】杉村 暁秀 (外5名)

(57) 【要約】

【目的】 干渉縞の明るい部分と暗い部分との分離効率がよく、極めて鮮明で、かつ、保存安定性に優れたホログラムを形成する感光性樹脂を提供する。

【構成】 ラジカル重合性を有し、常圧、20℃～100℃の温度で液状の不飽和エチレン系モノマー100重量部に対し、光ラジカル重合開始剤と増感剤を0.05～10重量部、エポキシ樹脂を30～100重量部配合して成るホログラム用感光性樹脂組成物。

【効果】 不飽和エチレン系モノマーが、特定の露光波長に対して感光性を有する一方で、エポキシ樹脂が、その特定波長に対し感光性を有さないような構成としたため、これら2成分の分離が効率よく行われ、鮮明で保存安定性に優れたホログラムが形成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラジカル重合性を有し、常圧、20℃～100℃の温度で液状の不飽和エチレン系モノマー100重量部に対し、光ラジカル重合開始剤と増感剤を0.05～10重量部、エポキシ樹脂を30～100重量部配合して成ることを特徴とするホログラム用感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ホログラムに用いる感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来のホログラム用感光性樹脂としては、以下に示すものが知られている。第1の例としては、低屈折率の不飽和エチレンモノマー、例えば、屈折率1.47のブチルメタクリレート、重合の際、架橋剤として作用するような前記モノマーと同程度の屈折率を有する不飽和エチレンモノマー、例えば、屈折率1.5のエチレングリコールジ

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Kanagawa-ku Takara-cho 2 Nissan Motor Co., Ltd.

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name] Sugimura Akihide (Outside 5 persons)

(57) [Abstract]

[Objective] Photosensitive resin which forms hologram to which separation efficiency of portion and the dark portion where interference fringe is bright is good, with quite vivid, at same time, is superior in storage stability is offered.

[Constitution] Radical polymerizability possessing, with temperature of ambient pressure and 20℃ to 100℃ vis-a-vis unsaturated ethylene type monomer 100 parts by weight of the liquid, photoradical polymerization initiator and sensitizer 0.05 to 10 parts by weight, epoxy resin 30 to 100 parts by weight, combining, photosensitive resin composition for hologram which becomes.

[Effect(s)] Although unsaturated ethylene type monomer it possesses photosensitive vis-a-vis specific exposure wavelength, because epoxy resin, it makes kind of constitution which does not possess photosensitive vis-a-vis specific wavelength, separation of these 2 component is done efficient. It can form hologram which is vivid is superior in storage stability.

[Claim(s)]

[Claim 1] Radical polymerizability possessing, with temperature of ambient pressure and 20℃ to 100℃ vis-a-vis unsaturated ethylene type monomer 100 parts by weight of the liquid, photoradical polymerization initiator and sensitizer 0.05 to 10 parts by weight, epoxy resin 30 to 100 parts by weight, combining, photosensitive resin composition for hologram which designates that it becomes as the feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention regards photosensitive resin composition which is used for hologram.

[0002]

[Prior Art] As photosensitive resin for conventional hologram, below those which are shown are known. As example of first, unsaturated ethylene monomer of low index of refraction, for example, butyl methacrylate of index of refraction 1.47, case of polymerization, aforementioned kind of monomer which operates as crosslinking agent and unsaturated ethylene monomer

メタクリレート、および高屈折率を有し反応性が低い化合物、例えば、屈折率1.66の1-フェニルナフタレンを主成分とし、開始剤としてベンゾインメチルエーテルを使用した感光性樹脂が挙げられる。

【0003】また、第2の例としては、低屈折率で反応性が高いモノマーとしてシクロヘキシルメタクリレート、高屈折率で反応性が低いモノマーとしてN-ビニルカルバゾール、重合開始剤としてベンゾインメチルエーテルを使用した感光性樹脂が挙げられる。

【0004】上記組成から成る感光液を2枚のガラス基板で挟持して感光層とし、レーザーにてホログラムを記録するものである。いずれの組成から作成した感光層においても、体積ホログラムの露光を行うと、干渉縞の明るい部分から高反応性物質の重合が行われ、重合により生じる物質濃度の勾配から、高反応性物質は明るい部分へ、低反応性物質は暗い部分へと拡散が生じる。このようにして、干渉縞は、各々の物質の屈折率の差で記録され、ホログラムが形成される。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来のホログラム用感光性樹脂にあっては、第1の例では、低反応性物質として使用している1-フェニルナフタレンが実際はほとんど反応性が無いものであり、ホログラム完成後も低分子量の物質として残る組成となっていたため、保存安定性を確保する都合上好ましくないという問題点があった。

【0006】また、第2の例では、低反応性物質として使用しているN-ビニルカルバゾールが、ホログラムの露光中もある程度重合が進む組成となっていたため、両成分とも同時に重合が進んでしまい、干渉縞の分離が非常に不完全なものとなるという問題点があった。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、このような従来の問題点に着目してなされたもので、不飽和エチレン系モノマーとエポキシ樹脂を使用し、この不飽和エチレン系モノマーとエポキシ樹脂との感光性を、増感剤などを用いて波長に関して異ならせる。即ち、不飽和エチレン系モノマーを、ある特定波長に対し感光性を有するようにし、かつ、エポキシ樹脂を当該特定波長に対し感光性を有さないようにすることにより、ホログラム形成時における干渉縞の

which possesses index of refraction of same extent, for example, ethyleneglycol dimethacrylate of index of refraction 1.5, And it possesses high index of refraction and compound where reactivity is low. for example, 1- phenyl naphthalene of index of refraction 1.66 is designated as main component. You can list photosensitive resin which uses benzoin methyl ether, as initiator.

[0003] In addition, As example of second, as monomer where reactivity is high with the low index of refraction cyclohexyl methacrylate, as monomer where reactivity is low with high index of refraction N- vinyl carbazole, you can list photosensitive resin which uses benzoin methyl ether, as polymerization initiator.

[0004] Clamping doing photosensitive liquid which consists of above-mentioned composition with 2 glass substrate, it is something which it makes photosensitive layer, records the hologram with laser. Regarding photosensitive layer which was drawn up from no composition, when exposure of volume hologram is done, from portion where interference fringe is bright, the polymerization of high reactivity substance is done. From gradient of substance concentration which it occurs, due to polymerization, as for the high reactivity substance to bright portion, as for low reactivity substance dispersion occurs to the dark portion. This way, interference fringe is recorded in difference of index of refraction of each substance, hologram is formed.

#### [0005]

[Problems to be Solved by the Invention] But, there being a photosensitive resin for this kind of conventional hologram, with example of the first, 1- phenyl naphthalene which you have used as low reactivity substance really for most part is something which is not reactivity. It is not desirable, there was a problem that, have become fold, in regard to circumstances which guarantee storage stability composition which remains and as substance of low molecular weight also after hologram completing.

[0006] In addition, with example of second, N- vinyl carbazole which you have used as low reactivity substance, also in exposure of hologram has become composition where certain extent polymerization advances and folds, also both components polymerization to advance to simultaneous, there was a problem that separation of interference fringe becomes incomplete ones very.

#### [0007]

[Means to Solve the Problems] As for this invention, paying attention to this kind of conventional problem, being something which you can do, you use unsaturated ethylene type monomer and epoxy resin. This unsaturated ethylene type monomer and photosensitive of epoxy resin, making use of sensitizer or the like it makes differ in regard to wavelength. Namely, it tries to possess photosensitive, unsaturated ethylene type monomer, vis-a-vis a certain specific wavelength. At same time, it can separate bright

明るい部分と暗い部分との分離が効率よく行えること、また、ホログラム形成後に紫外線または熱により、不飽和エチレン系モノマーとエポキシ樹脂の両方を完全に重合させると保存安定性が向上することを知見したことに基づく。

【0008】従って、本発明の感光性樹脂組成物は、ラジカル重合性を有し、常圧、20℃～100℃の温度で液状の不飽和エチレン系モノマー100重量部に対し、光ラジカル重合開始剤と増感剤を0.05～10重量部、エポキシ樹脂を30～100重量部配合して成ることを特徴とする。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のホログラム用感光性樹脂組成物に用いる不飽和エチレン系モノマーは常圧、20～100℃で液体の、ラジカル重合性を持つもので、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラヒドロキシフルフリルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレートなどの各種アクリレートが例示できる。また、各種ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、アクリルアミドであってもよい。

【0010】上記不飽和エチレン系モノマーは、常温・常圧での感光性樹脂の取扱いに際しモノマー状態を保持する必要があるため、常圧、20～100℃の温度で液状であることを要する。

【0011】また、上記不飽和エチレン系モノマーの屈折率は、1.55以下、好ましくは1.30～1.55であるのが良い。1.55以下とする理由は、ホログラム形成の一方の成分であるエポキシ樹脂は、一般的に屈折率が約1.6であり、また、このエポキシ樹脂と組合せて良好なホログラムを形成するには、少なくとも0.05の屈折率差が必要だからである。

【0012】次に、光ラジカル重合開始剤としては、ベンゾインアルキルエーテル類、ケタール類、オキシムエステル類、ベンゾフェノン、チオキサントン誘導体、キノン、チオアクリドンなどの芳香族ケトン類、1,3-ジ(t-ブチルジオキシカルボニルベンゼン)、3,3',4,4'-テトラキス(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどのパーオキシ酸エステル、ヨードニウム塩類、ジアニン、ローダミン、サフラン、マラカイトグリーン、メチレンブルーなどのアルキルまたはアルキルほう酸塩、鉄-アレーン錯体、ビスイミダゾール類、N-アリールグリシンなどが例示できる。また、増感剤としては、種

portion and dark portion of interference fringe at time of hologram formation by it tries not to possessing photosensitive epoxy resin vis-a-vis this said specific wavelength, efficiently, in addition, it is based on when both of unsaturated ethylene type monomer and epoxy resin polymerization is designated completely as after hologram formation with ultraviolet light or heat, knowledge it had to do that storage stability improves.

[0008] Therefore, as for photosensitive resin composition of this invention, radical polymerizability possessing, with temperature of ambient pressure, 20 °C to 100 °C vis-a-vis unsaturated ethylene type monomer 100 parts by weight of liquid, the photoradical polymerization initiator and sensitizer 0.05 to 10 parts by weight, 30 to 100 parts by weight epoxy resin, combining, it designates that it becomes as the feature.

[0009] Below, this invention is explained in detail. As for unsaturated ethylene type monomer which is used for photosensitive resin composition for hologram of the this invention being something which has, radical polymerizability of liquid with the ambient pressure, 20 to 100 °C, it can illustrate 2-ethylhexyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, tetrahydroxyfurfuryl methacrylate, phenoxy ethyl acrylate, tetrahydrofurfuryl oxyethyl acrylate, tetrahydrofurfuryl oxyhexyl acrylate or other various acrylate. In addition, it is possible to be various urethane acrylate, epoxy acrylate, acrylamide.

[0010] Above-mentioned unsaturated ethylene type monomer, because with ambient temperature ambient pressure it is necessary to keep monomer state in case of handling of photosensitive resin, requires fact that it is a liquid with temperature of ambient pressure, 20 to 100 °C.

[0011] In addition, as for index of refraction of above-mentioned unsaturated ethylene type monomer, it is good to be a 1.55 or less, preferably 1.30 to 1.55. As for reason which is made 1.55 or less, as for epoxy resin which is a component of one side of hologram formation, index of refraction is approximately 1.6 generally. In addition, satisfactory hologram is formed combining with this epoxy resin, therefore at least refractive index difference of 0.05 necessity, is.

[0012] Next, as photoradical polymerization initiator, it can illustrate benzoin alkyl ethers, ketals, oxime esters, benzophenone, thioxanthone derivative, quinone, thioacridone or other aromatic ketones, 1,3-di(t-butyl dihydroxy carbonyl benzene), 3,3',4,4'-tetrakis(t-butyl dihydroxy carbonyl) benzophenone or other peroxy acid ester, iodonium salts, dianiline, rhodamine, safranine, malachite green, methylene blue or other alkyl or alkyl boric acid salt, iron-arene complex, bis imidazoles, N-aryl glycine or the like. In addition, as sensitizer, various visible light sensitizer, for example, Michler's ketone or other aromatic amine, xanthene dye, thiopyrylium

々の可視光増感剤、例えば、ミヒラズケトンなどの芳香族アミン、キサンテン系色素、チオピリリウム塩、メロシニン・キノリン系色素、クマリン・ケトクマリン系色素、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、ジアニン、フタロシアニン、ポルフィン、ローダミン、サフラニン、マラカイトグリーン、メチレングリーン、などを例示できる。上記ラジカル重合開始剤と増感剤は、不飽和エチレン系モノマー100重量部に対し、0.05～10重量部の割合で用いる。配合量が0.05重量部未満では、吸光量が少なく効果がなく、10重量部を超えると、光の吸収が過剰となり、露光のためのレーザー光がホログラム膜の深い部分まで到達しなくなるため好ましくない。

【0013】さらに、エポキシ樹脂は、上記不飽和エチレン系モノマーとの関係から、400nm以下の紫外線で硬化するものまたは熱硬化型のものであるのがよい。また、エポキシ樹脂は、上記不飽和エチレン系モノマー100重量部に対し、30～100重量部の割合で用いる。30重量部未満では、ホログラムの格子の高屈折率部分を形成するための必要量に達せず、また、100重量部を超えると、最初のレーザーによる露光で重合が進行する成分が半分以下となり、一旦形成された格子が不安定で乱れる可能性があり好ましくない。

【0014】次に、本発明の感光性樹脂を用いたホログラムの形成機構につき説明する。本発明の感光性樹脂組成物において、紫外線（UV）による露光では不飽和エチレン系モノマーとエポキシ樹脂の両方の重合が行われる。しかし、アルゴンイオンレーザーなどの可視波長における露光では増感剤（可視光増感剤）により光増感されているラジカル重合開始剤を介して不飽和エチレン系モノマーは重合するが、エポキシ樹脂は重合しない。

【0015】この理由は、エポキシ樹脂は、上記増感剤ではほとんど増感されず、また、不飽和エチレン系モノマーの反応で発生するラジカルの影響も受けないからである。従って、上記レーザーによるホログラム露光時には干渉縞の明るい部分から不飽和エチレン系モノマーが重合し、この部分の不飽和エチレン系モノマーが不足するため、干渉縞の暗い部分に存在する不飽和エチレン系モノマーは明るい部分に移動する。

【0016】一方、エポキシ樹脂は、重合せず干渉縞の暗い部分に押し出され、この結果、不飽和エチレン系モノマーとエポキシ樹脂の2成分は、干渉縞の明るい部分と暗い部分とに分離する。以上の如く、不飽和エチレン系モノマーを、ある特定の波長に対して感光性を有するようにし、

salt, merocyaninequinoline dye, coumarinketocoumarin dye, acridine orange, benzo flavine, dianine, phthalocyanine, porphine, rhodamine, safranin, malachite green, methylene green, or the like can be illustrated. It uses above-mentioned photoradical polymerization initiator and sensitizer, with fraction of the 0.05 to 10 parts by weight vis-a-vis unsaturated ethylene type monomer 100 parts by weight. compounded amount under 0.05 parts by weight, amount of light absorption to be little is not an effect. When, it exceeds 10 parts by weight, absorption of light becomes excess, because it stops arriving to portion where laser light for exposure the hologram film is deep, is not desirable.

[0013] Furthermore, as for epoxy resin, from relationship with the above-mentioned unsaturated ethylene type monomer, it is good to be a those which are hardened with ultraviolet light below 400 nm or those of thermosetting. In addition, it uses epoxy resin, with fraction of 30 to 100 parts by weight vis-a-vis the above-mentioned unsaturated ethylene type monomer 100 parts by weight. Under 30 parts by weight, in necessary amount in order to form high index of refraction portion of grating of hologram not reaching. In addition, when it exceeds 100 parts by weight, there is a possibility where the grating where component which polymerization advances with exposure due to the initial laser became half or below, was once formed is disordered with the unstable and is not desirable.

[0014] Next, you explain concerning molding machine structure of hologram which uses photosensitive resin of this invention. In photosensitive resin composition of this invention, with exposure due to ultraviolet light (UV), the polymerization of both of unsaturated ethylene type monomer and epoxy resin is done. But, with exposure in argon ion laser or other visible wavelength, through radical polymerization initiator which optical sensitization is done, with sensitizer (visible light sensitizer) polymerization it does unsaturated ethylene type monomer, but polymerization it does not do epoxy resin.

[0015] As for this reason, as for epoxy resin, with above-mentioned sensitizer the sensitization it is not done for most part. In addition, because it does not receive either influence of the radical which occurs with reaction of unsaturated ethylene type monomer. Therefore, at time of hologram exposure due to above-mentioned laser, the unsaturated ethylene type monomer polymerization does from portion where interference fringe is bright. Because, unsaturated ethylene type monomer of this portion becomes insufficient, it moves the unsaturated ethylene type monomer which exists in portion where interference fringe is dark to bright portion.

[0016] Epoxy resin does not do polymerization and in portion where interference fringe is dark extrusion. As a result, it separates 2 component of unsaturated ethylene type monomer and epoxy resin, into the bright portion and dark portion of interference fringe. As though it is above, it tries to possess photosensitive,

かつ、エポキシ樹脂を当該波長に対して感光性を有さないように調整することにより、干渉縞の明るい部分と暗い部分との分離を効率よく行うことができる。

【0017】また、ホログラム形成後に紫外線露光等を行うことにより、不飽和エチレン系モノマーとエポキシ樹脂の両方を完全に重合させ、保存安定性のよいホログラムを形成することもできる。

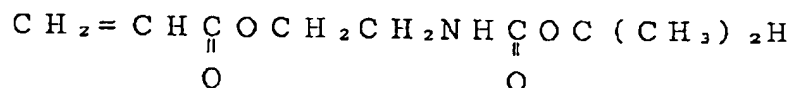
【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例により接続する。

#### 実施例 1

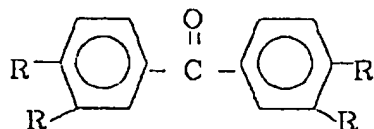
ラジカル重合性の不飽和エチレン系モノマーとして、次式

【化 1】



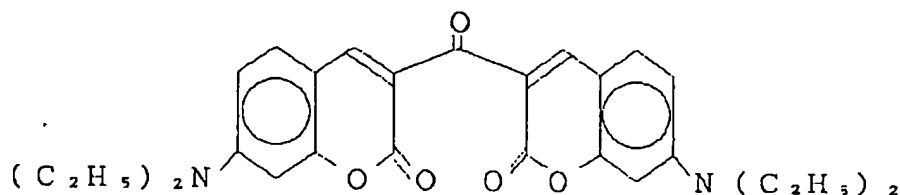
で表される 1 官能性ウレタンアクリレート (S.N.P.E. 社製、商品名 ACTICRYLCL960) を 100 重量部 (以下、組成の比率は重量部で示す。) に対して、カチオン反応性の UV 硬化型エポキシ樹脂 (旭電化工業 (株) 製、商品名オプトマー-KR400) を 30~50、アクリレートと反応するラジカル重合開始剤として、次式

【化 2】



(式中の R は  $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$  を示す。) で表される 3, 3', 4, 4' -テトラ (t-ブチルパーオキシドカルボニルベンゾフェノン) を 2~10、可視光増感色素として、次式

【化 3】



unsaturated ethylene type monomer, vis-a-vis a certain specific wavelength. At same time, in order not to possess photosensitive vis-a-vis the said wavelength, to separate bright portion and dark portion of interference fringe by adjusting, efficiently it is possible epoxy resin.

[0017] In addition, polymerization doing both of unsaturated ethylene type monomer and epoxy resin completely by doing ultraviolet light exposure etc after hologram formation, it is possible also to form hologram where storage stability is good.

[0018]

[Working Example(s)] Below, this invention is connected with Working Example.

#### Working Example 1

As unsaturated ethylene type monomer of radical polymerizability, next formula

[Chemical Formula 1]

So monofunctional urethane acrylate (S.N.P.E. supplied, tradename ACTICRYLCL960) which is displayed vis-a-vis 100 parts by weight (Below, it shows ratio of composition with parts by weight.), cation reactive UV-curing type epoxy resin (Asahi Denka Kogyo KK make and tradename Optomer KR400) 30 to 50, as radical polymerization initiator which reacts with acrylate, next formula

[Chemical Formula 2]

(As for R in Formula  $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$  is shown.) With 3,3', 4,4'-tetra (t-butyl peroxide carbonyl benzophenone) which is displayed 2 to 10, as visible light sensitizing pigment, next formula

[Chemical Formula 3]

で表される 3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン) を 0.1 ~ 0.5 添加した。得られた混合物を 12 時間攪拌して完全に溶解させ感光液とした。この感光液を透明なガラス基板 2 枚で挟んで膜厚 20~80  $\mu\text{m}$  の感光層とした。

【0019】得られた感光層に紫外線を照射し、流動性がなくなるまで前重合を行ない、アルゴンイオンレーザーの 488 nm で体積ホログラムの露光を行った。その後、再び紫外線を照射し重合を完全に終了させて、保存安定性のよい、明るいホログラムを得ることができた。

【0020】本実施例による構成では、紫外線による露光ではアクリレートとエポキシ樹脂の両方の重合が行なわれるが、アルゴンイオンレーザーの可視波長による露光ではクマリン色素で可視光増感されているラジカル重合開始剤を介してアクリレートは重合するが、エポキシはクマリン色素ではほとんど増感されず、アクリレートの反応で発生するラジカルの影響も受けないため、重合しない。このため、アルゴンイオンレーザーによるホログラム露光時には干渉縞の明るい部分からアクリレートが重合しこの部分のアクリレートが不足するため、干渉縞の暗い部分に存在するアクリレートは明るい部分へと移動する。エポキシは重合せず干渉縞の暗い部分へと押し出され、アクリレートとエポキシ樹脂の 2 成分は干渉縞の暗い部分と明るい部分とに分離する。以上のように、ある特定の波長に対して感光性を有するようにしたアクリレートと、その特定の波長に対して感光性を有さないエポキシを組み合わせることにより、分離の効率は非常に向上した。また、ホログラム形成後に紫外線露光を行ない、アクリレートとエポキシ樹脂の両方を完全に重合させ保存安定性がよいホログラムとすることができた。前露光を行なって粘度を上げるのは、モノマーの拡散速度を調整するためである。

#### 【0021】実施例 2

エチレングリコールジメタクリレート 100 に対し UV 硬化型エポキシ樹脂 (旭電工業 (株) 製、商品名オプトマー-BYX304) を 25~50、ラジカル重合開始剤として 3, 3', 4, 4'-テトラ (t-ブチルパーオキシドカルボニルベンゾフェノン) を 3~10、可視光増感色素として 3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン) を 0.1 ~ 0.5 を溶解させて感光液とした。本実施例においては、エチレングリコールジメタクリレートはクマリン色素に増感されているため 500 nm 付近の可視光でも紫外線でも重合が行なわれるが、エポキシ樹脂は紫外線では重合が進むが、可視光では重合しない。このため、感光層を形成し体積ホログラムを実施例 1 と同様の方法で作製すると、実施例 1 と同様の効果が得られ、明るく保存安定性のよいホログラムを作ることができた。

So 3,3'- carbonyl bis (7-di ethylamino coumarin ) which is displayed 0.1 to 0.5 was added. 12 hours agitating blend which is acquired, melting completely, it made photosensitive liquid. Putting between this photosensitive liquid with transparent glass substrate 2, it made photosensitive layer of the film thickness 20 to 80  $\mu\text{m}$ .

[0019] Until ultraviolet light irradiation is done in photosensitive layer which it acquires, stops being a flow property, prepolymerization action. exposure of volume hologram was done with 488 nm of argon ion laser. After that, it could obtain bright hologram where irradiation it does the ultraviolet light again, polymerization ends completely, storage stability is good.

[0020] With constitution with this working example, with exposure due to ultraviolet light the polymerization of both of acrylate and epoxy resin is done, but with the exposure due to visible wavelength of argon ion laser through radical polymerization initiator which the visible light sensitization is done with coumarin dye, polymerization it does acrylate, but because, epoxy is not done with coumarin dye sensitization for most part, either does not influence radical which occurs with reaction of acrylate does not receive, polymerization. Because of this, because at time of hologram exposure due to argon ion laser the acrylate polymerization does from portion where interference fringe is bright and the acrylate of this portion becomes insufficient, it moves acrylate which exists in portion where interference fringe is dark to with bright portion. epoxy does not do, polymerization is pushed out to portion where the interference fringe is dark. It separates 2 component of acrylate and epoxy resin, into dark portion and bright portion of interference fringe. Like above, efficiency of separation improved very by combining acrylate which it tries to possess photosensitive vis-a-vis a certain specific wavelength and epoxy which does not possess photosensitive vis-a-vis specific wavelength. In addition, after hologram formation ultraviolet light exposure is done, polymerization doing both of acrylate and epoxy resin completely, it was possible to make hologram where storage stability is good. Doing front exposure, fact that it increases viscosity, is in order to adjust dispersion velocity of monomer.

#### [0021] Working Example 2

Ethyleneglycol dimethacrylate vis-a-vis 100 UV-curing type epoxy resin (Asahi Denka Kogyo KK make and tradename Optomer BYX304) 25 to 50, as radical polymerization initiator 3,3',4,4'-tetra (t-butyl peroxide carbonyl benzophenone) 3 to 10, melting 0.1 to 0.5, it designated 3,3'- carbonyl bis (7-di ethylamino coumarin) as photosensitive liquid as the visible light sensitizing pigment. Regarding this working example, as for ethyleneglycol dimethacrylate because sensitization it is done in the coumarin dye, with visible light of 500 nm vicinity and polymerization is done with the ultraviolet light, but as for epoxy resin with ultraviolet light polymerization advances, but with visible light polymerization it does not do. Because of this, when photosensitive layer is formed and volume hologram is produced with method which is similar to Working Example 1,

## 【0022】実施例3

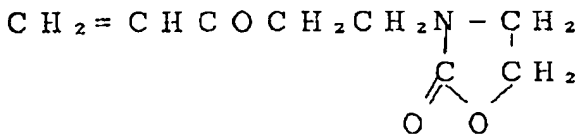
ヒドロキシプロピルアクリレートと100 に対し、熱硬化性エポキシ樹脂（ビスフェノールA型エポキシと硬化剤（例えばエー・シー・アール（株）製、商品名H-3551）を100：30～60の比率で混合したもの）を25～35、ラジカル重合開始剤として3, 3', 4, 4'-テトラ（t-ブチルパーオキシドカルボニルベンゾフェノン）を4～8、可視光増感剤として3, 3'-カルボニルビス（7-ジエチルアミノクマリン）を0.1～0.5 添加し完全に溶解させた。次いで、実施例1と同様に感光層を形成した。

【0023】本実施例では、アクリレートは紫外～可視の波長に感度を持つように増感されているが、エポキシは光では反応を行わない。したがって、アルゴンイオンレーザーの488 nmにてホログラム露光を行なうと実施例1と同様の効果でアクリレートとエポキシが分離しホログラムを形成することができた。その後、紫外線による全面露光でアクリレートを完全に重合させ、さらに80～90℃で24時間以上加熱することによってエポキシが完全に重合するので、明るい、保存安定性のよいホログラムが得られた。

## 【0024】実施例4

次式

【化4】



で表される1官能性のアクリリックウレタン（SNPE社製、商品名ACTICRYLCL959）を100 に対し、実施例3と同じ熱硬化性エポキシ樹脂を25～35、3, 3', 4, 4'-テトラ（t-ブチルパーオキシドカルボニルベンゾフェノン）をラジカル重合開始剤として3～10、3, 3'-カルボニルビス（7-ジエチルアミノクマリン）を0.1～0.5 添加し完全に溶解させ感光液とした。この感光液を透明なガラス基板2枚に挟んで感光層とし、実施例3と同様の処理を行なうと、明るい、保存安定性のよいホログラムが得られた。

【0025】以上本発明を実施例により説明したが、本発明はこれのみに限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々の変形が可能である。例えば、本発明で用いる不飽和エチレンモノマーは実施例で示したアクリレートやメタクリレートに限られるものではなく、ラジカルにより重合が進み、カチオン重合しない不飽和エチレンモノマーで、

effect which is similar to Working Example 1 was acquired, it was possible to make hologram where storage stability is good brightly.

## [0022] Working Example 3

Hydroxypropyl acrylate vis-a-vis 100, thermosetting epoxy resin (bisphenol A type epoxy and hardener (for example ACR Ltd. make and tradename H-3551)) were mixed with ratio of 100 : 30 to 60 (the thing) 25 to 35, as radical polymerization initiator, 3,3',4,4'-tetra (t-butyl peroxide carbonyl benzophenone) 4 to 8, as visible light sensitizer, 0.1 to 0.5 it added 3,3'-carbonyl bis (7-diethylamino coumarin), melted completely. Next, photosensitive layer was formed in same way as Working Example 1.

[0023] With this working example, as for acrylate as had sensitivity in wavelength of the ultraviolet to visible, sensitization it is done, but epoxy does not react with light. Therefore, when hologram exposure is done with 488 nm of argon ion laser, the acrylate and epoxy separate with effect which is similar to the Working Example 1, it was possible to form hologram. After that, polymerization doing acrylate completely with entire surface exposure due to the ultraviolet light, because epoxy polymerization does completely furthermore by above 24 hours heating with 80 to 90 °C, it is bright, hologram where the storage stability is good acquired.

## [0024] Working Example 4

Next formula

[Chemical Formula 4]

So acrylic urethane (SNPE supplied, tradename ACTICRYLCL959) of monofunctionality which is displayed vis-a-vis 100, the same thermosetting epoxy resin as Working Example 3 25 to 35, with 3,3',4,4'-tetra (t-butyl peroxide carbonyl benzophenone) as radical polymerization initiator 3 to 10, 0.1 to 0.5 it added 3,3'-carbonyl bis (7-diethylamino coumarin), melted completely, made photosensitive liquid. Putting between this photosensitive liquid to transparent glass substrate 2, it makes photosensitive layer. When treatment which is similar to Working Example 3 is done, it is bright, hologram where storage stability is good acquired.

[0025] Above, this invention was explained with Working Example, but this invention is not something which is limited in only this, various deformation is possible inside the range of this invention. for example, unsaturated ethylene monomer which is used with this invention not to be something which is limited to acrylate and methacrylate which are shown with Working



屈折率が1.3 ~1.55のものであれば、何でも用いることができる。また、エポキシ樹脂としては、実施例にあげたものに限らず、紫外線か熱のどちらかで硬化するタイプで透明なものであれば何でも使用することができる。

## 【0026】

【発明の効果】以上説明してきたように、この発明によれば、その構成をラジカル重合を行なう不飽和エチレンモノマー、ラジカル重合開始剤とこの重合開始剤に対する増感剤、紫外線または熱により硬化するエポキシ樹脂としたため、特定の露光波長に対する感光性の違いから、不飽和エチレンモノマーとエポキシ樹脂の2成分の分離が効率よく行なわれ、紫外線による後露光や熱処理により全ての成分を硬化できるため、非常に明るく保存安定性に優れたホログラムを得ることができるという効果が得られる。

Example, with radical polymerization advancing. If, with unsaturated ethylene monomer which cationic polymerization is not done, index of refraction is something of 1.3 to 1.55, it is possible to use anything. In addition, not just those which are listed to Working Example as the epoxy resin, if they are transparent ones with type which is hardened with either one of ultraviolet light or heat, you can use anything.

## [0026]

[Effects of the Invention] As above explained, according to this invention, because constitution, unsaturated ethylene monomer, radical polymerization initiator which does radical polymerization with sensitizer for this polymerization initiator, epoxy resin which is hardened with ultraviolet light or heat with it does, from difference of photosensitive for specific exposure wavelength, separation of 2 component of unsaturated ethylene monomer and epoxy resin is inefficiently done. Because all component can be hardened with post-exposure and heat treatment due to the ultraviolet light, effect that is acquired it can obtain hologram which is superior very brightly in storage stability.